

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-285203

(43)Date of publication of application : 16.12.1986

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 4/64

(21)Application number : 60-126943

(71)Applicant : MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 11.06.1985

(72)Inventor : MATSUURA MITSUYUKI
FUJITA TAKASHI

(54) CATALYTIC COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(57)Abstract:

PURPOSE: A catalytic component consisting of a catalytic reaction product of a specific solid composition, a liquid Ti compound and an Si halide, having a high activity and providing a polymer having relatively large particle diameters and controlled particle diameter distribution when it is used for olefin polymerization.

CONSTITUTION: (A) A solid composition obtained by bringing a precipitating agent such as TiCl_4 , etc., into contact with a solution of a catalytic reaction product of a dihalogenated Mg (e.g., MgF_2 , MgCl_2 , etc.), a titanium tetra alkoxide [e.g., $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9)_4$, etc.] and/or its polymer (e.g., normal butyl polytitanate, etc.) while stirring at \leq flotation limit stirring strength of reaction system is brought into contact with (B) a liquid Ti compound [e.g., TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, etc.] and/or an Si halide (e.g., SiCl_4 , HSiCl_3 , etc.), to give the aimed catalytic component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

This Page Blank (uspto)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-285203

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月16日

C 08 F 10/00
4/64

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 オレフィン重合用触媒成分

⑯ 特 願 昭60-126943

⑰ 出 願 昭60(1985)6月11日

⑱ 発 明 者 松 浦 満 幸 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 発 明 者 藤 田 孝 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 オレフィン重合用触媒成分

2. 特許請求の範囲

下記の成分(A)～成分(D)の接触生成物であることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。

成分(A)

ジハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体との接触生成物溶液に析出剤を添加接触させて得られる固体組成物。ただし、析出剤の添加を反応系を浮遊限界撹拌強度未満で撹拌しながら実施するものとする。

成分(B)

板状のチタン化合物および(または)ケイ素のハロゲン化合物。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

技術分野

本発明は、いわゆるチーグラ型触媒の遷移金属成分に関する。本発明によれば、高活性でしかも比較的大きな粒径のポリマーを製造できるオレフィン重合用触媒成分を得ることができる。

従来、マグネシウム化合物、たとえばハロゲン化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、ヒドロキシマグネシウムクロライド、ジアルキルマグネシウム、などを担体成分として使用すると、高活性触媒が得られることが知られている。

ところで、このような担持触媒成分(固体触媒成分)を使用するチーグラ型触媒によってオレフィンを重合させる場合には生成するオレフィン重合体は粒子状で得られるが、このオレフィン重合体粒子の粒径および粒径分布は使用固体触媒成分の粒子の状態に左右される。一方、生成オレフィン重合体粒子が比較的小粒径でしかも粒径が揃っていることは、生成ポリマースラリーのポリマー濃度の向上ならびにポリマースラリー取扱いの容易化による生産性向上につながるので望ましい

発明の概要要旨

本発明は上記の点に解決を与えることを目的とし、下記の成分(A)～成分(D)より構成されるオレフィン重合用触媒成分によってこの目的を達成しようとするものである。

成分(A)

ジハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体との接触生成物溶液に折出剤を添加接触させて得られる固体組成物。ただし、折出剤の添加を、反応系の浮遊限界撹拌強度以下で撹拌しながら実施するものとする。

成分(B)

液状のチタン化合物および(または)ケイ素のハロゲン化合物。

効果

本発明による固体触媒成分をチーグラー触媒の遷移金属触媒成分として使用してオレフィンの重合を行なうと、高活性で、比較的大きな粒径を持つ

の固体でもなく、別の固体である。現状では、その内容は十分に解析されていないが、組成分析の結果によれば、この固体組成物は、チタン、マグネシウム、ハロゲン、ケイ素を含有するものである。

(2) 製造

成分(A)は、ジハロゲン化マグネシウム、チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体および折出剤の相互接触により製造される。

(1) ジハロゲン化マグネシウム

たとえば、 MgF_2 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ などがある。

(2) チタンテトラアルコキシドおよびその重合体

チタンテトラアルコキシドとしては、たとえば、 $Ti(O_2C_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-10C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_5H_7)_4$ 、 $Ti(O-10C_8H_{17})_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(OH_2)_2]_4$ 、 $Ti[O(C_2H_5)_2]_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_7H_{15})_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(O_2C_2H_5)_2]_4$ 、などがある。これらの中で好ましいのは、 $Ti(OC_2H_5)_4$ および $Ti(O-nC_4H_9)_4$ である。

チタンテトラアルコキシドの重合体としては、

ことである。

しかしながら、上記の高活性触媒では触媒成分の粒径を制御することが難しく、多くの場合は平均粒径が5～10ミクロン程度であり、触媒の粒径分布も幅が広く、不充分である。

したがって、触媒の平均粒径が10ミクロン以上と比較的大きく、その粒径分布が制御できる触媒の製造方法の開発が望まれているのが現状である。

先行技術

先行技術としては、特開昭49-65999、特開昭54-41985、特開昭55-2951、特開昭55-138102、特開昭55-135103、特開昭56-67311号各公報などがあげられる。

これら先行技術では担体成分であるMg化合物を微粒子化ないし溶融化し、噴霧乾燥造粒ないし急速冷却固化するものである。これらの方法で触媒粒径を大きくするためには、本発明者らの知る限りでは、多大な設備投資が必要であり、また生成する触媒粒子の分布が広いという難点があると思われる。

ち、しかも粒径分布の制御されたポリマーが得られる。

本発明触媒成分を使用すると、上記のように高活性でしかもポリマー粒子性状の制御されたポリマーが得られる理由は必ずしも明らかでないが、成分(A)の合成時の撹拌条件が重要な要件のひとつである。

発明の具体的説明触 媒 成 分

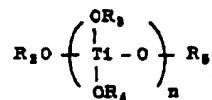
本発明による触媒成分は、特定の方法で調製した成分(A)と成分(D)との接触生成物である。

成分(A)(1) 組成

成分(A)は、ジハロゲン化マグネシウム、チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体および折出剤(たとえば、特定のポリマー-ケイ素化合物)より構成される固体組成物である。

この固体組成物は、ジハロゲン化マグネシウムでもなく、ジハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体と

下式で表わされるものがある。



ここで、 $R_1 \sim R_3$ は同一または異なる炭化水素残基、好ましくは炭素数1～10の脂肪族または芳香族炭化水素、特に炭素数2～8の脂肪族炭化水素である。 n は2以上の数、特に20までの数を示す。 n の値は、このポリチタン酸エステルがそれ自身あるいは溶液として液状で他成分との接触工程に供しうるように選ぶことが望ましい。取扱い上適当な n は、2～14、好ましくは2～10程度である。このようなポリチタン酸エステルの具体例をあげれば、ノルマルブチルポリチタネート、($n=2 \sim 10$)、ヘキシルポリチタネート($n=2 \sim 10$)、ノルマルオクチルポリチタネート($n=2 \sim 10$)などがある。これらの中で、ノルマルブチルポリチタネートが好適である。

(4) 折出剤

折出剤としては、四塩化チタン、四塩化ケイ素

好ましい。

これらの成分のほかに、アルコールおよび(または)有機酸エステルを少量使用することもでき、また好ましいこともある。適当なアルコールおよびエステルの具体例は、たとえば、特公昭54-23394号、特開昭59-80406号各公報に例示されている。

(4) 各成分の接触

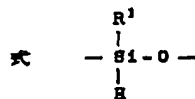
(量比)

各成分の使用量は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲が好ましい。

チタニウムテトラアルコキッドおよび(または)その重合体の使用量は、ジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で0.1～10の範囲がよく、好ましくは1～4の範囲内であり、さらに好ましくは2～3の範囲内である。量比を適当に選んで、ジハロゲン化マグネシウムがチタニウムテトラアルコキッドおよび(または)その重合体に溶解しているようにすることが好ましい。

などのハロゲン化剤、あるいはポリマーケイ素化合物を用いることができる。

ポリマーケイ素化合物としては、下式で示されるものが適当である。



ここで、 R^1 は炭素数1～10程度、特に1～8程度、の炭化水素残基である。

このような構造単位を有するポリマーケイ素化合物の具体例としては、メチルヒドロポリシロキサン、エチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロポリシロキサンなどがあげられる。

それらの重合度は、特に限定されるものではないが、取扱いを考えれば、粘度が10センチストークスから100センチストークス程度となるものが好ましい。またヒドロポリシロキサンの末端構造は、大きな影響をおよぼさないが、不活性基たとえばトリアルキルシリル基で封鎖されることが

折出剤たとえばポリマーケイ素化合物の使用量は、ジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で $1 \times 10^{-2} \sim 100$ の範囲がよく、好ましくは0.1～10の範囲内であり、さらに好ましくは1～4の範囲内である。

(接触方法)

本発明の成分(4)は、前述の三成分を接触させて得られるものである。三成分の接触は、一般に知られている任意の方法で行なうことができる。一般に、 $-100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲内で接触できればよい。接触時間は、通常10分から20時間程度である。

本発明の成分(4)の製造は、ジハロゲン化マグネシウムとチタニウムテトラアルコキッドおよび(または)その重合体の液状の接触物に、折出剤を接触させて得られるものである。

本発明ではその時の折出剤を接触させる条件が重要であって、本発明では、生成する粒子の浮遊限界撹拌強度(η_f)以下の撹拌強度で接触させることが必要である。撹拌強度の下限は、 $\eta_f/10$ 、

基またはアルコキシ基を、Xはハロゲンを表わし、 α は $1 \leq \alpha \leq 4$ の数である。)で表わされる化合物が使用できる。

具体例としては、 SiCl_4 、 HSiCl_3 、 CH_3SiCl_3 、 SiBr_4 、 $(\text{O}_2\text{E}_5)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OO}_2\text{E}_5)_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Si}(\text{OO}_2\text{E}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OO}_2\text{E}_5)_2\text{Cl}_2$ 、などがある。また、これらの化合物とともに、成分(A)を合成するときに使用したポリマーケイ素化合物を使用することもできる。

触媒成分の製造

本発明の触媒成分は、成分(A)と成分(B)の接触生成物である。

(1) 量比

各成分の使用量は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲が好ましい。

成分(B)の使用量は、成分(A)を構成するジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 100$ の範囲内がよく、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 10$ の範囲内である。

特に、有機アルミニウム化合物が好ましい。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、式 $\text{R}_3^1\text{--Al--R}_3^2$ または、 $\text{R}_3^1\text{--Al(OR}^3)_3$ (ここで、 R^1 、 R^2 は同一または異ってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基または水素、 R^3 は上記の炭化水素残基、Xはハロゲン、 α および β はそれぞれ $0 \leq \alpha < 2$ 、 $0 \leq \beta \leq 1$ の数である。)で表わされるものがある。具体例には、下記のものがあげられる。(1) トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(2) ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(3) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、(4) ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエ

(2) 接触方法

本発明の触媒成分は、前述の成分(A)および成分(B)を接触させて得られるものである。接触は、一般に $-100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の温度範囲内で行なえばよい。接触時間は、通常10分から20時間程度である。

成分(A)および成分(B)の接触は攪拌下に行なうことが好ましく、またボールミル、振動ミル、などによる機械的な粉碎によって接触させることもできる。

成分(A)と成分(B)との接触は、分散媒の存在下に行なうこともできる。そのときの分散媒としては、成分(A)を製造するとき使用すべきものとして例示したものの中から選ぶことができる。

オレフィンの重合

(1) 触媒の形成

本発明の触媒成分は、共触媒である有機金属化合物と組合せて、オレフィンの重合に使用することができる。

共触媒として知られている周期表第I~IV族の金属の有機金属化合物のいずれも使用できる。

アルアルミニウムブトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシドなど。

これら(1)~(4)の有機アルミニウム化合物に、他の有機金属化合物、例えば $\text{R}_3^4\text{--Al(OR}^5)_3$ ($1 \leq \alpha \leq 3$ 、 R^4 および R^5 は、同一または異なってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基である。)で表わされるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムクロライドとの併用があげられる。

これらの有機金属化合物の使用量は特に制限はないが、本発明の固体触媒成分に対して重量比で $0.5 \sim 1000$ の範囲内が好ましい。

炭素数3以上のオレフィン重合体の立体規則性

改良のため、重合時にエーテル、エステル、アミン、シラン化合物などの電子供与性化合物を添加共存させることが効果的である。このような目的で使用される電子供与性化合物の量は、有機アルミニウム化合物1モルに対して0.001～2モル、好ましくは0.01～1モル、である。このような目的で使用される電子供与性化合物の具体例は、たとえば特開昭55-127406号、特開昭56-139511号、特開昭57-63810号各公報に例示されている。

(3) オレフィン

本発明の触媒系で重合するオレフィンは、一般式 $R-CH=CH_2$ (ここで R は水素原子、または炭素数1～10の炭化水素残基であり、分枝基を有してもよい) で表わされるものである。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのオレフィン類がある。好ましくは、エチレンおよびプロピレンである。これらの重合の場合に、エチレンに対して80重量パーセント、好ましくは20重量パーセント、までの上記オレフィンと

の共重合を行なうことができ、プロピレンに対して30重量パーセントまでの上記オレフィン、特にエチレン、との共重合を行なうことができる。その他の共重合性モノマー(たとえば酢酸ビニル、ジオレフィン)との共重合を行なうこともできる。

(3) 重合

この発明の触媒系は、通常のスラリー重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、溶液重合、または気相重合法にも適用される。また、連続重合、回分式重合、または予備重合を行なう方式にも適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの飽和脂肪族または芳香族炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は、室温から200℃程度、好ましくは50℃～150℃であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

実 験 例

実施例-1

(1) 成分(A)の合成

充分に窒素置換した内径10 cmのフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタン100ミリリットルを導入し、次いで $MgO \cdot 2H_2O$ 0.1モル、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ を0.2モル導入し、95℃にて1時間反応させた。そのとき使用した攪拌翼の径は6 cmであった。反応終了後、40℃に温度を下げ、メチルヒドロジェンポリシロキサン15ミリリットルを導入し、攪拌回転数20 r.p.m. にして3時間反応させた。

反応終了後、生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄し、その一部分をとり出して沈降法にて平均粒径を測定したところ、24.5ミクロンであった。

なお、浮遊限界攪拌強度相当回転数 n_g は104 r.p.m. であった。

(2) 触媒成分の製造

充分に精製したフラスコに前記の成分(A)を導入した。n-ヘプタン50ミリリットルに TiO_2 4.4ミリリットルおよびメチルヒドロジェンポリシロキサン12ミリリットルを混合して、30℃でフ

ラスコへ導入して、70℃で2時間反応させた。反応終了後n-ヘプタンで洗浄して、触媒成分とした。触媒成分中のTi含有量は、14.5重量パーセントであった。

(3) エチレンの重合

攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素をしたn-ヘプタンを800ミリリットルを導入し、続いてトリエチルアルミニウム100ミリグラム、前述で合成した触媒成分を5ミリグラムを導入した。

88℃に昇温し、水素を分圧で4 kg/cm²、さらにエチレンを5 kg/cm² 導入して、全圧で9 kg/cm² とした。3時間重合を行なった。重合中は、これらの諸条件を一定に保った。重合終了後、エチレンおよび水素をバージして、オートクレーブより内容物を取り出し、このポリマースラリーをろ過して一昼夜乾燥した。71グラムのポリマーが得られた。MFR = 4.8 (g/10分)、ポリマー濃比重 = 0.42 (g/cc)、ポリマー平均粒径 = 483ミ

クロンであった。

実施例 - 2

(1) 成分(A)の合成

実施例 - 1と同様に精製したフラスコに、同様に精製した α -ヘプタン80ミリリットルを導入し、次いで実施例 - 1と同様に $MgCl_2$ および $Ti(O-nC_4H_9)_4$ を導入し、同様に反応させた。そのとき使用した撹拌翼の径は、9 cmであった。反応終了後、35℃に温度を下げ、メチルヒドロジェンポリシロキサン30ミリリットルを導入し、撹拌回転数15 r.p.m.にして3時間反応させた。反応終了後、生成した固体成分を α -ヘプタンで洗浄し、その一部分をとり出して沈降法にて平均粒径を測定したところ、25.8ミクロンであった。

なお、 η_r 相当回転数は、100 r.p.m.であった。

(2) 触媒成分の製造

実施例 - 1と同様に充分に精製したフラスコに前記の成分(A)を導入した。 α -ヘプタン10ミリリットルに $TiCl_4$ 11.8ミリリットルを混合して、0℃で30分間でフラスコへ導入し、50℃で2時間反応

させた。撹拌回転数は10 r.p.m.であった。反応終了後、 α -ヘプタンで洗浄して、成分(A)とした。その成分(A)の平均粒径は、26.2ミクロンであった。

なお、浮遊限界撹拌強度相当回転数 η_r は、107 r.p.m.であった。

(2) 触媒成分の製造

充分に精製したフラスコに前記で合成した成分(A)を導入した。次いで、 α -ヘプタン10ミリリットルに $SiCl_4$ 3.2ミリリットルを混合して、30℃で30分でフラスコへ導入し、50℃で2時間反応させた。次いで α -ヘプタン50ミリリットルに $TiCl_4$ 8.0ミリリットルを混合して30℃で30分でフラスコへ導入し、50℃で2時間反応させた。反応終了後、 α -ヘプタンで洗浄して、触媒成分とした。触媒成分中のTi含量は、8.14重量パーセントであった。

(3) エチレンの重合

実施例 - 1の重合条件でトリエチルアルミニウムの使用量を150ミリグラムにした以外は、全く同様に重合を行なった。221グラムのポリマーが

反応させた。反応終了後、 α -ヘプタンで洗浄して、触媒成分とした。触媒成分中のTi含量は、10.7重量パーセントであった。

(3) エチレンの重合

実施例 - 1の重合条件において、トリエチルアルミニウム100ミリグラムのかわりに、トリエチルアルミニウム100ミリグラムおよびジエチルアルミニウムクロライド50ミリグラムを使用した以外は、全く同様にエチレンの重合を行なった。156.3グラムのポリマーが得られた。MFR = 4.3 (g/10分)、ポリマー嵩比重 = 0.40 (g/cc)、ポリマー平均粒径 = 625ミクロンであった。

実施例 - 3

(1) 成分(A)の合成

実施例 - 1と同様に精製したフラスコに、同様に精製した α -ヘプタン150ミリリットルを導入し、次いで実施例 - 1と同様に $MgCl_2$ および $Ti(O-nC_4H_9)_4$ を導入し、さらに $n-BuOH$ 0.7ミリリットルを導入して、実施例 - 1と同様に反応させた。なお、その時の撹拌翼の径は8 cmであり、撹

拌回転数は10 r.p.m.であった。反応終了後、 α -ヘプタンで洗浄して、成分(A)とした。その成分(A)の平均粒径は、26.2ミクロンであった。

実施例 - 4

(1) 触媒成分の製造

実施例 - 1と同様に成分(A)を合成した。次いで α -ヘプタン10ミリリットルに $SiCl_4$ 7.1ミリリットルを混合して30℃で1時間でフラスコに導入し、50℃で2時間反応させた。反応終了後、 α -ヘプタンで洗浄し触媒成分とした。触媒成分中のTi含量は3.78重量パーセントであった。

(2) エチレンの重合

実施例 - 1の重合条件において、トリエチルアルミニウムのかわりにトリイソブチルアルミニウム200ミリグラムを使用した以外は、全く同様にエチレンの重合を行なった。

81グラムのポリマーが得られた。MFR = 7.3 (g/10分)、ポリマー嵩比重 = 0.44 (g/cc)、ポリマー平均粒径 = 498ミクロンであった。

実施例 - 5

実施例 - 2 で合成した触媒成分を使用して、プロピレンの重合を行なった。

撹拌および温度制御装置を有する内容積 1.5 リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素した n-ヘプタンを 500 ミリリットル、トリエチルアルミニウム 125 ミリグラム、ジフェニルジメトキシシラン 53.6 ミリグラムおよび実施例 - 3 で合成した触媒成分を 15 ミリグラム導入した。次いで、H₂ を 40 ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力 = 5 kg/cm²G、重合温度 = 75℃、重合時間 = 2 時間の条件で重合を行なった。重合終了後、得られたポリマースラリーを戸過により分離し、ポリマーを乾燥した。

95 グラムのポリマーが得られた。一方の戸過板から 5.5 グラムのポリマーが得られた。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品 I.I は、86.9 重量パーセント、MFR = 9.6 (g/10分)、ポリマー嵩比重 = 0.44 (g/cc)、ポリマー平均粒径 = 371 ミクロンであった。

(2) エチレンの重合

実施例 - 1 と全く同様の条件でエチレンの重合を行なった。79 グラムのポリマーが得られた。MFR = 4.3 (g/10分)、ポリマー嵩比重 = 0.46 (g/cc)、ポリマー平均粒径 = 182 ミクロンであった。

実施例 - 7(1) 成分(A)の製造

実施例 - 1 の成分(A)の製造において、MgCl₂ と Ti(O-nC₄H₉)₄ の反応を実施例 - 1 と同様に行なった。反応終了後、10℃に温度を下げ、撹拌回転数 20 r.p.m で、SiCl₄ 0.2 モルを 1 時間かけて導入し、30℃で 3 時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄した。平均粒径 = 17.6 ミクロン、Ti 含有量は 3.55 重量パーセントであった。なお n_f は、106 r.p.m であった。

(2) エチレンの重合

実施例 - 1 と全く同様の条件で重合を行なった。86 グラムのポリマーが得られ、MFR = 5.1 (g/10分)、ポリマー嵩比重 = 0.39 (g/cc)、ポリマー平均粒径 = 421 ミクロンであった。

実施例 - 6

特開昭 57-73011 号公報記載の実施例 - 1 に示されている気相重合用装置を使用し、装置内に充分に精製したポリエチレン粉末を装入し、続いてトリエチルアルミニウム 100 ミリグラム、実施例 - 1 で合成した触媒成分を 10 ミリグラムそれぞれ導入した。次いで H₂ を 1.2 kg/cm² 導入し、85℃にてエチレンの導入を開始し、全圧 9 kg/cm²、85℃で 2.5 時間重合した。154 グラムのポリマーが得られた。MFR = 1.9 (g/10分)、ポリマー平均粒径 = 503 ミクロンであった。

比較例 - 1(1) 触媒成分の製造

実施例 - 1 の触媒成分の製造において、メチルヘイドロジエンポリシロキサン接触時の撹拌回転数を 300 r.p.m にした以外は、全く同様に製造を行なった。反応終了後、生成した固体成分を n-ヘプタンで洗浄し、一部分をとり出し、平均粒径を測定したところ、8.7 ミクロンであった。なお、n_f は 104 r.p.m である。

実施例 - 8エチレン-ブテン - 1 共重合

実施例 - 1 の重合において、エチレンのかわりにブテン - 1 を 10 体積パーセント含有するエチレン-ブテン - 1 混合ガスを使用し、重合温度を 75℃にした以外は、全く同様に重合を行なった。103 グラムのポリマーが得られ、MFR = 7.3 (g/10分)、ポリマー平均粒径 = 526 ミクロン、ポリマー嵩比重 = 0.41 (g/cc)、であった。

出願人代理人 権 股 清

This Page Blank (uspto)